

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 83106585.9

51 Int. Cl.³: **C 25 D 13/08**

C 08 J 5/18, C 08 G 73/06

22 Anmeldetag: 06.07.83

30 Priorität: 14.07.82 DE 3226278

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.84 Patentblatt 84/4

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Naarmann, Herbert, Dr.
Haardtblick 15
D-6719 Wattenheim(DE)

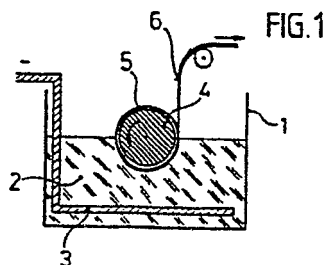
72 Erfinder: Koehler, Gernot, Dr.
Berner Weg 32
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Schlag, Johannes, Dr.
Leuschnerstrasse 36
D-6700 Ludwigshafen(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von filmförmigen Polymeren von Pyrrolen.

57 Verfahren zur Herstellung von filmförmigen Polymeren von Pyrrolen durch elektrochemische Polymerisation von Pyrrolen mit oder ohne Comonomeren, beim dem in einem Elektrolyt-Lösungsmittel in Gegenwart von Leitsalzen die Elektrolyse kontinuierlich betrieben wird, indem fortlaufend durch die Elektrolyt-Lösung flächenförmig ausgebildetes anodenaktives Material durchgeführt wird, auf dem sich das Pyrrol-Polymere filmförmig abscheidet.

Hierzu kann, wie in Figur 1 dargestellt, in einem Elektrolyse-Gefäß (1), welches die Elektrolyt-Lösung (2) und eine darin eingetauchte Kathode (3) enthält, als Anode eine Zylinder-Walze (4), die zumindest teilweise in die Elektrolyt-Lösung (2) eintaucht, rotieren, wobei sich auf der als anodenaktives Material ausgebildeten Oberfläche (5) der Zylinder-Walze (4) das filmförmige Polymere der Pyrrole (6) abscheidet, welches danach von der anodenaktiven Oberfläche (5) der Zylinder-Walze (4) abgezogen wird.



Verfahren zur Herstellung von filmförmigen Polymeren
von Pyrrolen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
5 filmförmigen Polymeren von Pyrrolen durch elektrochemische
Polymerisation von Pyrrolen alleine oder zusammen mit
anderen Comonomeren in einem Elektrolyt-Lösungsmittel in
Gegenwart von Leitsalzen, wobei sich das durch anodische
Oxidation gebildete Polymere filmförmig auf der flächigen
10 Anode abscheidet.

Die elektrochemische Polymerisation von Pyrrolen ist bekannt
(vgl. z.B. US-PS 3 574 072). Nach Arbeiten von A.F. Diaz
et al, J.C.S. Chem. Comm. 1979, Seite 635; J.C.S. Chem.
15 Comm. 1979, Seite 854 und ACS Org. Coat. Plast. Chem. 43
(1980) werden bei der anodischen Polymerisation von Pyrrol
in Gegenwart von Leitsalzen Filme mit elektrischen Leit-
fähigkeiten bis zu $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ gebildet. Hierbei handelt
es sich um p-leitende Polypyrrole, wobei als Gegenanionen
20 vor allem BF_4^- , AsF_6^- , ClO_4^- und HSO_4^- genannt werden.

Bei den bislang beschriebenen Verfahren zur Herstellung von
Polypyrrol-Filmen wird die elektrochemische Polymerisation
in einer üblichen elektrolytischen Zelle mit oder ohne Dia-
25 phragma im allgemeinen mit Edelmetall-Elektroden, insbe-
sondere Platin-Elektroden, durchgeführt. Das durch anodische
Oxidation gebildete Polypyrrol scheidet sich dabei als Film
auf der flächig ausgebildeten Anode ab. Ein gravierender Nach-
teil dieser Verfahrensweise ist, daß die Größe des resul-
30 tierenden Polypyrrol-Filmes durch die Größe der Anoden-
-Fläche limitiert ist. Für die Herstellung von großen Filmen
braucht man entsprechende großflächige Anoden, was apparativ
sehr aufwendig ist. Außerdem ist die Herstellung größerer
Mengen an Polypyrrol-Filmen wegen der diskontinuierlichen
35 Arbeitsweise beschwerlich und arbeitsaufwendig.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein leicht durchführbares Verfahren zur Herstellung von elektrisch hochleitfähigen filmförmigen Polymeren von Pyrrolen aufzuzeigen, welches die Herstellung solcher Filme in großen Mengen und
5 in beliebiger Größe in einfacher und wirtschaftlicher Weise gestattet, wobei eine gleichmäßige Dicke, eine glatte Oberfläche und homogene elektrische Leitfähigkeit über die Gesamtfläche des Polymerfilmes erreicht werden.
- 10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man bei der Herstellung der filmförmigen Polymeren von Pyrrolen kontinuierlich mittels einer bewegten Anode unter ständiger Erneuerung der Anodenoberfläche arbeitet.
- 15 Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von filmförmigen Polymeren von Pyrrolen durch elektrochemische Polymerisation von Pyrrolen oder Mischungen von Pyrrolen mit anderen Comonomeren in einem Elektrolyt-
-Lösungsmittel in Gegenwart von Leitsalzen unter Abscheiden
20 des Polymer-Films auf der Oberfläche der Anode, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß die Elektrolyse kontinuierlich betrieben wird, indem man fortlaufend durch die Elektrolyt-Lösung flächenförmig ausgebildetes anodenaktives Material für die Abscheidung des filmförmigen Polymeren durchführt.
- 25 Spezielle und bevorzugte Ausgestaltungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich aus der nachfolgenden detaillierten Beschreibung.
- 30 Durch das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren ist es möglich, Filme von Pyrrol-Polymeren in einfacher und wirtschaftlicher Weise in beliebigen Größen herzustellen. Die Filme lassen sich auch beim Abscheiden der Pyrrol-Polymeren in dünneren Schichten, etwa in einer Schichtstärke von
35 10 bis 20 µm, problemlos und ohne Schwierigkeiten direkt

nach der Herstellung von der Oberfläche des anodenaktiven Materials abziehen und beispielsweise auf einen Wickel aufrollen. Trotz der Tatsache, daß das anodenaktive Material fortlaufend durch die Elektrolyt-Lösung bewegt und durchgeführt wird, wodurch es zu unterschiedlichen Abständen zwischen Kathode und Anode und damit zu unterschiedlichen Stromdichten bei der Elektrolyse als auch zu unterschiedlichen Elektrolyt-Konzentrationen kommen kann, hat es sich gezeigt, daß die erhaltenen filmförmigen Polymeren von den Pyrrolen sehr homogen und einheitlich aufgebaut sind und eine gleichmäßige elektrische Leitfähigkeit über ihre Gesamtfläche besitzen.

Unter Pyrrolen werden im Rahmen dieser Erfindung das unsubstituierte Pyrrol selber als auch die substituierten Pyrrole, wie die N-Alkylpyrrole, N-Arylpyrrole, die an den C-Atomen monoalkyl- oder dialkylsubstituierten Pyrrole und die an den C-Atomen monohalogen- oder dihalogensubstituierten Pyrrole verstanden. Die Pyrrole können alleine oder in Mischung miteinander eingesetzt werden. Vorzugsweise geht man zur Herstellung der filmförmigen Polymeren vom unsubstituierten Pyrrol selber aus. Werden substituierte Pyrrole in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt, sind hierfür die 3,4-Dialkylpyrrole, insbesondere solche mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest, wie 3,4-Dimethylpyrrol und 3,4-Diethylpyrrol, wie auch die 3,4-Dihalogenpyrrole, insbesondere 3,4-Dichlorpyrrol, bevorzugt.

Als Comonomere, die zusammen mit den Pyrrolen in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, kommen neben Alkinen, wie z.B. Acetylen, und mehrkernigen Aromaten, wie z.B. den Oligophenylenen, Acenaphthen, Phenanthren oder Tetracen, insbesondere andere 5- und/oder 6-gliedrige heterocyclische aromatische Verbindungen in Betracht. Bei diesen anderen heteroaromatischen Verbindun-

gen, die vorzugsweise 1 bis 3 Heteroatome im Ringsystem enthalten und die an den Heteroatomen oder den Ring-Kohlenstoffatomen beispielsweise durch Alkylgruppen, insbesondere mit 1 bis 6 C-Atomen, substituiert sein können, sind vorzugsweise mindestens zwei Ring-Kohlenstoffatome nicht substituiert, um die anodische Oxidation einfach und gut durchführen zu können. Beispiele für heteroaromatische Verbindungen, die als Comonomere gut geeignet sind und die hierbei allein oder in Mischung miteinander zum Einsatz kommen können, sind Furan, Thiophen, Thiazol, Oxazol, Thiadiazol, Imidazol, Pyridin, 3,5-Dimethylpyridin, Pyrazin und 3,5-Dimethylpyrazin. Besonders bewährt haben sich als Comonomere die 5-gliedrigen heteroaromatischen Verbindungen, wie Furan, Thiophen, Thiazol und Thiadiazol. Werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Pyrrole zusammen mit anderen Comonomeren eingesetzt, so kann das Gewichtsverhältnis der Pyrrole zu den anderen Comonomeren in weiten Grenzen, z.B. von 1 : 99 bis 99 : 1, schwanken. Vorzugsweise enthalten solche Comonomer-Mischungen 20 bis 90 Gew.-% der Pyrrole und 80 bis 10 Gew.-% der anderen Comonomeren, jeweils bezogen auf die Summe von Pyrrolen und anderen Comonomeren.

Zur Herstellung der filmförmigen Polymere werden die Monomeren, das sind die Pyrrole sowie gegebenenfalls die Comonomeren, in einem Elektrolyt-Lösungsmittel in Gegenwart eines geeigneten Leitsalzes anodisch oxidiert und dabei polymerisiert. Die Monomer-Konzentration beträgt hierbei üblicherweise etwa 0,1 Mol pro Liter Lösungsmittel. Diese Konzentration kann jedoch in weiten Grenzen unterschritten aber auch überschritten werden. Da in dem erfindungsgemäßen kontinuierlichen Verfahren die Konzentration der Monomeren und des Leitsalzes in der Elektrolyt-Lösung bei hinreichend langer Elektrolyse-Dauer allmählich abnimmt, kann die Elektrolyt-Lösung im Bedarfsfall auch auf-

gefrischt werden, d.h. es können frische Monomeren und/oder Leitsalz während der Elektrolyse nachdosiert werden. Dies geschieht am besten durch Umpumpen der Elektrolyt-Lösung und Zudosieren der Monomeren und/oder des Leitsalzes in dem gewünschten Maße außerhalb der eigentlichen Elektrolysevorrichtung. Es sei jedoch hervorgehoben, daß für das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren und die Herstellung von einheitlichen gleichförmigen Polymer-

5 -Filmen die Konzentration an Monomeren und/oder Leitsalz in der Elektrolyt-Lösung nicht zwingendermaßen konstant gehalten werden muß, so daß das erfindungsgemäße Verfahren in einem einfachen geschlossenen Elektrolysegefäß ohne Umlauf der Elektrolyt-Lösung durchgeführt werden kann. Dies gilt insbesondere bei der üblichen Verfahrensweise,

10 bei der nur bis zu vergleichsweise geringen Umsätzen gearbeitet wird.

Als Elektrolyt-Lösungsmittel können in dem erfindungsgemäßen Verfahren die für die elektrochemische Polymerisation von Pyrrolen an sich bekannten und üblichen polaren organischen Lösungsmittel, die die Monomeren und das Leitsalz zu lösen vermögen, eingesetzt werden. Wenn mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel Einsatz finden, kann zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit eine geringe Menge an

20 Wasser, im allgemeinen bis zu 10 Gew.%, bezogen auf das organische Lösungsmittel, zugesetzt werden. Bevorzugte organische Elektrolyt-Lösungsmittel sind z.B. Alkohole, Ether wie 1,2-Dimethoxyethan, Dioxan, Tetrahydrofuran und Methyltetrahydrofuran, Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid,

30 Dimethylsulfoxid, Methylenchlorid, N-Methylpyrrolidon und Propylencarbonat, ebenso Gemische dieser Lösungsmittel oder auch Polyglykole, die sich vom Ethylenglykol, Propylenglykol oder Tetrahydrofuran ableiten, wie z.B. Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Polybutylenglykol, oder

35 Ethylenoxid-/Propylenoxid-Mischpolymere, und die vorzugs-

Weise durch Endgruppenverschluß als vollständige Polyether vorliegen. Man kann das erfindungsgemäße Verfahren aber auch in wäßrigen Elektrolyt-Systemen durchführen, wie sie z.B. in der US-PS 3 574 072 beschrieben sind.

5

Als Leitsalze können in dem erfindungsgemäßen Verfahren ebenfalls die für die elektrochemische Polymerisation von Pyrrolen an sich bekannten und üblichen ionischen oder ionisierbaren Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere
10 solche mit Anionen starker, oxidierender Säuren oder von gegebenenfalls mit Alkyl- und/oder Nitro-Gruppen substituierten Aromaten mit sauren Gruppen. Bevorzugte Leitsalze enthalten als Kationen die Alkalimetall-Kationen, insbesondere Li^+ , Na^+ oder K^+ ; die NO^+ - und NO_2^+ -Kationen oder Onium-
15 -Kationen, vor allem des Stickstoffs und des Phosphors, etwa des Typs R_4N^+ und R_4P^+ , worin die Reste R unabhängig voneinander Wasserstoffatome, niedere Alkylreste, vorzugsweise mit 1 bis 6 C-Atomen, cycloaliphatische Reste, vorzugsweise mit 6 bis 14 C-Atomen, oder aromatische Reste, vorzugsweise mit
20 6 bis 14 C-Atomen, bedeuten. Beispielhaft für derartige Onium-Kationen seien das Tetramethylammonium-, das Tetraethylammonium-, das Tri-n-butylammonium-, das Tetra-n-butylammonium-, das Triphenylphosphonium- und das Tri-n-butylphosphonium-Kation genannt. Als Anionen für die Leitsalze haben sich BF_4^- , AsF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , SbCl_6^- , PF_6^- ,
25 ClO_4^- , HSO_4^- und SO_4^{2-} als besonders günstig erwiesen. Bei einer weiteren Gruppe von Leitsalzen, die mit besonderem Vorteil in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, leiten sich die Anionen von Aromaten mit sauren
30 Gruppen ab. Hierzu gehören neben dem $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ -Anion insbesondere die Anionen von gegebenenfalls mit Alkylgruppen substituierten aromatischen Sulfonsäuren. Besonders bevorzugt sind Leitsalze, die das Benzolsulfonat- oder Tosylat-Anion enthalten. In einer weiteren sehr günstigen Ausführungsform können die Aromaten mit sauren Gruppen auch
35

noch mit Nitro-Gruppen substituiert sein. Zu den Leitsalzen auf Basis dieser sauren Nitroaromaten zählen z.B. die Salze von Nitrophenolen, von Nitrogruppen-substituierten aromatischen Carbonsäuren und von Nitrogruppen-substituierten aromatischen Sulfonsäuren. Insbesondere finden die Salze von Nitro-, Dinitro- und Trinitrophenolen, Nitro-, Dinitro- und Trinitro-benzoesäuren sowie Nitro-, Dinitro- und Trinitro-benzolsulfonsäuren Einsatz.

- 10 Die Leitsalzkonzentration in dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt im allgemeinen 0,001 bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Mol pro Liter.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer elektrolytischen Zelle oder Elektrolyse-Apparatur, bestehend aus einer Zelle mit oder ohne Diaphragma, einer Kathode, einer Anode und einer externen Gleichstromquelle, durchgeführt werden. Erfindungswesentliches Merkmal ist, daß die elektrochemische Polymerisation dabei kontinuierlich mittels
20 einer beweglichen Anode betrieben wird, indem man fortlaufend flächenförmig ausgebildetes anodenaktives Material durch die Elektrolyt-Lösung durchführt. Dadurch steht in der Elektrolyt-Lösung stets unbelegtes anodenaktives Material zum Abscheiden des filmförmigen Polymeren zur Verfügung.
25

- Dies kann in einer einfachen und sehr günstigen Ausführungsform der Erfindung in der Weise verwirklicht werden, daß das anodenaktive Material auf die Oberfläche
30 eines Zylinders aufgebracht ist bzw. die Oberfläche dieses Zylinders darstellt, wobei dieser Zylinder während der Elektrolyse in der Elektrolyt-Lösung rotiert. Unter Zylinder wird hierbei sowohl eine Zylinderwalze als auch einfach nur ein Zylinder-Mantel, d.h. ein Hohlzylinder, verstanden. Anstelle des Zylinders kann gleichermaßen und mit
35

gleichem Vorteil auch ein endloses, um Walzen laufendes Band eingesetzt werden, das auf seiner Oberfläche das anodenaktive Material enthält. Der Zylinder bzw. das endlose Band wird mit einer solchen Geschwindigkeit durch die Elektrolyt-Lösung bewegt, daß sich unter den jeweiligen Elektrolyse-Bedingungen ein Polymer-Film von der gewünschten Stärke auf dem anodenaktiven Material abscheidet. Das gebildete filmförmige Polymere wird dann fortlaufend von der Oberfläche des durch die Elektrolyt-Lösung rotierenden Zylinders bzw. der Oberfläche des durch die Elektrolyt-Lösung transportierten endlosen Bandes abgezogen und kann, gegebenenfalls nach Spülen mit einem Lösungsmittel zur Entfernung von anhaftendem Leitsalz und Trocknen, aufgewickelt werden.

Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der Zylinder bzw. das um Walzen laufende endlose Band vollständig in die Elektrolyt-Lösung eingetaucht sein. In diesem Fall muß der entstehende Polymer-Film in der Elektrolyt-Lösung von der Oberfläche des anodenaktiven Materials abgehoben und abgezogen werden, wozu man sich vorteilhafterweise einer geeigneten Abhebevorrichtung, beispielsweise eines Schabers, Abstreifmessers oder einer synchron laufenden ein- oder beidseitigen Kontakt-Klebefolie, bedient. Im allgemeinen ist es jedoch einfacher und günstiger, wenn der rotierende Zylinder bzw. das um Walzen laufende endlose Band nur teilweise in die Elektrolyt-Lösung eintaucht, so daß das in der Elektrolyt-Lösung auf dem anodenaktiven Material abgeschiedene filmförmige Polymere aus der Elektrolyt-Lösung heraustransportiert wird, außerhalb der Elektrolyt-Lösung, gegebenenfalls mit Hilfe einer wie oben erwähnten geeigneten Abhebevorrichtung, von der Oberfläche des Zylinders bzw. des endlosen Bandes abgetrennt und abgezogen werden kann und danach das anodenaktive Material mit freier, unbeschichteter Oberfläche

wieder in die Elektrolyt-Lösung eingezogen wird. Diese
letztgenannte Arbeitsweise, bei der der rotierende Zylinder
bzw. das um Walzen laufende endlose Band nur teilweise
in die Elektrolyt-Lösung eintaucht, bringt bei der Hand-
habung und insbesondere beim Abziehen des filmförmigen
Polymeren von dem anodenaktiven Material wesentliche Vor-
teile mit sich.

In einer anderen Durchführungsform des erfindungsgemäßen
Verfahrens kann das anodenaktive Material in Form eines
endlichen Bandes beispielsweise von einem Wickel, der sich
außerhalb der Elektrolyt-Lösung befindet, in die Elektro-
lyt-Lösung eingezogen, durch diese hindurchtransportiert
und wieder aus der Elektrolyt-Lösung ausgetragen werden.
Der Transport des anoden-aktiven Materials durch die
Elektrolyt-Lösung findet auch in diesem Fall mit einer
Geschwindigkeit statt, die es gestattet, unter den gege-
benen Elektrolyse-Bedingungen einen Polymer-Film in der
gewünschten Dicke auf dem anodenaktiven Material abzuschei-
den.

Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Ver-
fahrens ist es zwar möglich, jedoch nicht nötig, das abge-
schiedene filmförmige Polymere von dem anodenaktiven Ma-
terial abzutrennen. Das Arbeiten mit einem anodenaktiven
Material in Form eines endlichen Bandes empfiehlt sich
daher insbesondere immer dann, wenn der erhaltene Polymer-
Film auf dem anodenaktiven Material verbleiben soll. Dies
kann beispielsweise für besondere Anwendungszwecke, etwa
die Herstellung spezieller Elektroden-Materialien, wün-
schenswert sein. Die Ausführungsform, als anodenaktives
Material ein endliches Band einzusetzen, bietet darüber
hinaus die Möglichkeit, in einfacher und bequemer Weise in
dem erfindungsgemäßen Verfahren verschiedenartige anoden-
aktive Materialien, die dann auch als Substrate für den

erhaltenen Polymer-Film dienen können, einzusetzen. Wie bereits erwähnt, ist es bei Einsatz eines endlichen Bandes als anodenaktivem Material zweckmäßig, das anodenaktive Material von außerhalb in die Elektrolyt-Lösung einzuziehen und nach der elektrochemischen Polymerisation wieder aus der Elektrolyt-Lösung auszutragen.

Das anodenaktive Material kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren segmentiert vorliegen, d.h. in Form von diskreten Abschnitten und Flächen, die auf einem geeigneten Träger, z.B. einem Zylindermantel, der Oberfläche eines um Walzen laufenden endlosen Bandes oder eines endlichen Bandes, aufgebracht sind. In diesem Fall erhält man kontinuierlich einzelne Polymer-Filme in der Größe der segmentierten, diskreten Flächen des anodenaktiven Materials. Bei Einsatz von derart segmentiertem anodenaktivem Material kann der Transport durch die Elektrolyt-Lösung auf dem Träger nicht nur vollkontinuierlich, sondern auch abschnittsweise fortlaufend in der Art geschehen, daß eine oder mehrere segmentierte Flächen des anodenaktiven Materials durch Transport des Trägers in die Elektrolyt-Lösung eingebracht werden, die elektrochemische Polymerisation unter Abscheiden des filmförmigen Polymeren auf den segmentierten Flächen des anodenaktiven Materials ohne weiteren Transport des Trägers erfolgt und anschließend die mit dem Polymeren beschichteten segmentierten Flächen des anodenaktiven Materials durch Transport des Trägers aus der Elektrolyt-Lösung ausgetragen werden, wobei gleichzeitig eine oder mehrere neue unbeschichtete segmentierte Flächen des anodenaktiven Materials in die Elektrolyt-Lösung eingebracht werden.

Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren jedoch mit einem bandförmig ausgebildeten, d.h. zusammenhängenden anodenaktiven Material betrieben. Beispiele hierfür sind u.a. die Oberfläche eines Zylinders, die das anodenaktive

Material darstellt oder mit diesem durchgehend beschichtet ist, sowie ein von Walzen umlaufendes endloses bzw. ein endliches Band, dessen gesamte Oberfläche das anodenaktive Material bildet. In diesem Fall wird das anodenaktive Material üblicherweise vollkontinuierlich, d.h. auch während der Elektrolyse und Polymer-Abscheidung, durch die Elektrolyt-Lösung transportiert. Man erhält hierbei einen zusammenhängenden Polymer-Film beliebiger Länge, der aufgewickelt oder je nach Anwendungszweck in die entsprechende und gewünschte Größe zugeschnitten werden kann. Auf diese Weise ist es möglich, sehr lange und elektrisch hochleitfähige Filme, Bänder oder Streifen aus den Pyrrol-Polymeren herzustellen.

Als anodenaktives Material kann in dem erfindungsgemäßen Verfahren grundsätzlich jedes beliebige und bekannte Elektroden-Material eingesetzt werden. Für den Fall, daß das anodenaktive Material die Oberfläche eines Zylinders oder eines endlosen Bandes darstellt, muß es darüber hinaus so beschaffen sein, daß sich das gebildete filmförmige Polymere hiervon ohne Schwierigkeiten abziehen läßt. Als anodenaktives Material kommen hierbei insbesondere Metalle, wie z.B. Platin, Molybdän, Wolfram oder Edelstähle, vorzugsweise Nickel oder Titan, in Betracht, wobei die Oberfläche des anodenaktiven Materials vorteilhafterweise möglichst glatt ist. In dem Fall, in dem das anodenaktive Material die Oberfläche eines endlichen Bandes darstellt, welches beispielsweise von einem Wickel in die Elektrolyt-Lösung eingezogen wird, können als anodenaktives Material neben den genannten Metallen auch solche Stoffe eingesetzt werden, auf denen das erhaltene filmförmige Polymere fest haftet, so daß es von dem anodenaktiven Material nicht oder nur sehr schwierig abgetrennt werden kann. Dies ist beispielsweise der Fall, wenn als anodenaktives Material elektrisch leitfähige Polymere,

Wie p-leitendes Polyacetylen oder p-leitendes Polyphenylen, verwendet werden. Die elektrisch leitfähigen Polymeren können dabei unmittelbar in Filmform eingesetzt oder in geeigneter Weise auf einen Träger aufgebracht werden. Die
5 Pyrrole und die gegebenenfalls mitverwendeten Comonomeren werden hierbei auf die als anodenaktives Material eingesetzten, elektrisch leitfähigen Polymeren unter Ausbildung von chemischen Bindungen aufpolymerisiert, so daß man auf diese Weise einen schichtförmig aufgebauten Copolymerfilm
10 hoher elektrischer Leitfähigkeit in beliebiger Länge und Größe herstellen kann.

In dem Fall, in dem das gebildete filmförmige Polymere von dem anodenaktiven Material abgezogen wird, beispielsweise
15 bei Verwendung eines rotierenden Zylinders oder eines um Walzen laufenden endlosen Bandes, hat es sich als sehr günstig erwiesen, wenn die längsseitigen Ränder des anodenaktiven Materials oberflächlich mit einem elektrisch nicht leitenden Material beschichtet sind. Für diese Beschichtung
20 kommen beispielsweise Polymere, wie etwa Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol und insbesondere Polytetrafluorethylen und ähnliche, in Betracht. Eine derartige Randbeschichtung erleichtert das Abziehen des Polymer-Filmes von dem anodenaktiven Material, da sich das Polymere nur
25 zwischen den beschichteten Rändern auf dem anodenaktiven Material abscheidet und so beim Abziehen des Polymer-Filmes an diesen Rändern keine Probleme auftreten. Gleichermäßen ist es bei Einsatz eines um Walzen laufenden
30 endlosen Bandes zu empfehlen, wenn die Rückseite des Bandes, d.h. also die Oberfläche, die über die Transportwalzen läuft, aus einem elektrisch nicht leitenden Material besteht bzw. mit einem solchen beschichtet ist, so daß sich das Polymere nur auf der Oberseite des endlosen
35 Bandes abscheiden kann. Gleiches gilt selbstverständlich auch bei Einsatz eines rotierenden Zylinders oder Zylinder-

mantels, die so gestaltet sind, daß nur die äußere Oberfläche des Zylindermantels das anodenaktive Material bildet. Bei Einsatz eines endlichen Bandes als anodenaktivem Material kann die elektrolytische Beschichtung mit dem
5 filmförmigen Polymeren der Pyrrole ein- oder beidseitig erfolgen, je nach dem ob nur die eine oder beide Oberflächen anodenaktiv ausgestaltet sind; vorzugsweise ist jedoch nur die der Kathode zugekehrte Oberfläche anodenaktiv und die rückseitige Oberfläche aus elektrisch nicht
10 leitendem Material.

Einige der Möglichkeiten zur Ausgestaltung der bewegten Anode für das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren sind in den Figuren 1 bis 4 schematisch dargestellt.
15 Figur 1 zeigt eine Elektrolyse-Apparatur mit rotierender zylinderförmiger Anode. Figur 2 stellt eine Elektrolyse-Apparatur dar, in der als bewegliche Anode ein endliches Band verwendet wird. Figur 3 gibt ein als Anode einsetzbares, um Walzen laufendes endloses Band wieder. Figur 4
20 ist ein Beispiel für eine Anode mit segmentierten, diskreten Flächen des anodenaktiven Materials. Die Figuren werden im folgenden näher beschrieben.

Figur 1 zeigt schematisch ein einfaches Elektrolysegefäß (1) mit der Elektrolyt-Lösung (2) aus den Monomeren, dem Leitsalz und dem Elektrolyt-Lösungsmittel sowie einer darin eingetauchten Kathode (3). In die Elektrolyt-Lösung (2) ist als Anode eine rotierende Zylinder-Walze (4) etwa zur Hälfte eingetaucht. Die Oberflächen-
30 schicht (5) der Zylinder-Walze (4) bildet das anodenaktive Material und besteht vorzugsweise aus poliertem Nickel. Die Stromzu- bzw. -abfuhr zur Anode, die in Figur 1 nicht gesondert dargestellt ist, kann in jeder beliebigen, geeigneten Weise erfolgen. Bei der Elektrolyse, bei der sich
35 die Zylinderwalze (4) langsam durch die Elektrolyt-

5 -Lösung (2) dreht, scheidet sich auf dem anodenaktiven Material (5) das gebildete Polymer (6) filmförmig ab und kann, vorzugsweise nach dem Austritt aus der Elektrolyt-Lösung (2), von der Oberfläche (5) der Zylinder-Walze (4) als durchgehender Film abgezogen werden.

Figur 2 verdeutlicht in schematischer Darstellung das erfindungsgemäße Verfahren bei Einsatz eines endlichen Bandes als anodenaktivem Material. In dem Elektrolyse-Gefäß (21) befindet sich die Elektrolyt-Lösung (22) aus den Monomeren, dem Leitsalz und dem Elektrolyt-Lösungsmittel, in die die Kathode (23) eingetaucht ist. Das anodenaktive Material (24), dessen Rückseite aus einem elektrisch nicht leitenden Stoff, beispielsweise einer Polytetrafluor-ethylen-Beschichtung, gebildet wird, läuft kontinuierlich von einem Wickel (25) in die Elektrolyt-Lösung (22) ein, wird über Umlenkwalzen (26) durch die Elektrolyt-Lösung (22) transportiert und wieder aus dieser ausgetragen. Die beliebig zu gestaltende Stromzu- bzw. -abfuhr zur Anode ist in Figur 2 nicht wiedergegeben. Bei der Elektrolyse scheidet sich das gebildete Polymer (27) auf der Oberfläche des anodenaktiven Materials (24) ab und kann nach Austritt aus der Elektrolyt-Lösung (22) auf dem anodenaktiven Material (24) belassen oder von diesem abgezogen werden.

Figur 3 zeigt ein endloses Band, das beispielsweise anstelle der Zylinder-Walze in Figur 1 als Anode eingesetzt werden kann. Das um zwei Walzen (31) laufende endlose Band (32) bildet mit seiner Oberfläche (33) das anodenaktive Material. An seinen längsseitigen Rändern ist das endlose Band (32) seitlich als auch oberflächlich mit Randstreifen (34) aus elektrisch nicht leitfähigem Material versehen, die ein Abscheiden des Polymeren in diesen Bereichen verhindern. Dadurch wird ein leichtes und problem-

loses Abziehen des gebildeten Polymer-Films von der anoden-
aktiven Oberfläche (33) des endlosen Bandes (32) gewähr-
leistet.

5 Figur 4 stellt eine vorzugsweise Ausführungsform einer
Anode mit segmentierten, diskreten Flächen des anoden-
aktiven Materials dar. Den Grundkörper bildet eine eckige,
vielflächige Walze (41), deren Seitenflächen beispiels-
weise ein Sechseck darstellen. Auf die einzelnen Flächen-
10 bereiche der Walze (41) ist das anodenaktive Material (42)
als Oberflächenschicht aufgebracht, wobei das anodenaktive
Material (42) auf den einzelnen Flächen der Walze (41)
voneinander getrennt ist. Damit stellt jeder Flächen-
bereich der Walze (41) ein diskretes, von den anderen ge-
15 trenntes Anoden-Segment dar.

Die Art und Gestaltung der Kathode ist für das erfindungs-
gemäße kontinuierliche Verfahren beliebig wählbar. Die
Kathode kann aus jedem geeigneten elektrisch leitfähigen
20 Material, z.B. Graphit, gebildet werden; vorzugsweise be-
steht sie jedoch aus Metallen, z.B. Platin, Edelstahl und
vorzugsweise poliertem Nickel. Zweckmäßigerweise ist die
Kathode flächenförmig ausgebildet, beispielsweise in Form
eines Bleches, einer Folie oder eines Films. Besonders
25 bewährt hat sich der Einsatz von gitter- oder netzförmigen
Kathoden aus den genannten Metallen. Vorzugsweise ist die
Kathode parallel, d.h. in gleichbleibendem Abstand zu dem
durch die Elektrolyt-Lösung transportierten anodenaktiven
Material angeordnet. Dies ist jedoch kein striktes Erfor-
30 dernis. Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt,
daß beispielsweise bei Einsatz von rotierenden Zylinder-
-Walzen als Anode - wie in Figur 1 dargestellt - die Katho-
de durchaus in ebener, nicht gekrümmter Form eingesetzt
werden kann, wodurch sehr unterschiedliche Abstände zwi-
35 schen kathoden- und anodenaktivem Material resultieren.

Dennoch wird bei der Elektrolyse ein sehr einheitlicher Polymer-Film gleichbleibender Schichtstärke erhalten. Es ist jedoch auch gleichermaßen möglich, bei Einsatz einer Zylinder-Walze als Anode die flächenförmige Kathode der Form der Anode anzupassen, so daß der Abstand zwischen kathoden- und anodenaktivem Material überall gleich ist.

Neben einer einfachen Elektrolyse-Apparatur aus dem Elektrolyse-Gefäß für die Elektrolyt-Lösung sowie Kathode und Anode der beschriebenen Art können auch weiter ausgestaltete Elektrolyse-Einrichtungen für das erfindungsgemäße Verfahren Einsatz finden, die beispielsweise zwischen Anode und Kathode ein Diaphragma enthalten, oder solche mit Referenzelektroden zur exakten Potentialbestimmung. Zur Kontrolle der Schichtstärke der abgeschiedenen Filme ist eine Messung der Strommenge (Asek.) oder auch der Stromdichte (A/cm^2) zweckmäßig.

Die Reaktionstemperatur, bei der das erfindungsgemäße Verfahren betrieben wird, hat sich als unkritisch erwiesen, so daß sie in einem breiten Bereich variiert werden kann, solange die Erstarrungstemperatur bzw. Siedetemperatur des Elektrolyt-Lösungsmittels nicht unter- bzw. überschritten wird. Im allgemeinen hat sich eine Reaktionstemperatur im Bereich von -40 bis $+40^\circ\text{C}$ als sehr vorteilhaft erwiesen, wobei normalerweise bei Raumtemperatur gearbeitet wird. Es ist zwar nicht notwendig, kann jedoch vorteilhaft sein, wenn die Elektrolyse unter Inertgas durchgeführt wird. Die Elektrolyt-Lösung kann während der Elektrolyse gerührt werden. Als vorteilhaft hat sich das Umpumpen der Elektrolyt-Lösung erwiesen, wobei definierte Arbeitstemperaturen über einen Thermostaten erreicht werden.

Im übrigen können in dem erfindungsgemäßen Verfahren die für die elektrochemische Polymerisation von Pyrrolen üb-

lichen und bekannten Elektrolyse-Bedingungen angewandt werden. Zweckmäßigerweise liegt die Spannung, mit der die Elektrolyse betrieben wird, im Bereich von etwa 1 bis 50 Volt, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 20 Volt. Für die Stromdichte haben sich Werte im Bereich von 0,5 bis 100 mA/cm², vorzugsweise im Bereich von 1 bis 50 mA/cm², als besonders vorteilhaft erwiesen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können selbsttragende Filme unterschiedlicher Schichtstärke hergestellt werden. Im allgemeinen liegt die Dicke der erhaltenen Filme im Bereich von 10 bis 100 µm. Die Filmdicke kann dabei durch die Verweilzeit des anodenaktiven Materials in der Elektrolyt-Lösung als auch insbesondere über die Stromdichte variiert und eingestellt werden. Die erhaltenen Filme der Polymeren der Pyrrole können zur Entfernung von anhaftendem Leitsalz mit Lösungsmitteln gewaschen und bei Temperaturen von 30 bis 150°C, vorzugsweise unter Vakuum, getrocknet werden. Die Filme lassen sich anschließend in jeder gewünschten Form weiterverarbeiten und für die verschiedensten Anwendungen einsetzen.

Bei den erfindungsgemäß hergestellten filmförmigen Polymeren von Pyrrolen handelt es sich um elektrisch hochleitfähige Systeme, die zumindest teilweise das Anion des bei ihrer Herstellung verwendeten Leitsalzes enthalten. Man kann diese Polymere daher auch als Komplexe aus Kationen der Polymeren der Pyrrole und Gegenanionen bezeichnen. Die elektrische Leitfähigkeit der Polymeren der Pyrrole liegt im allgemeinen im Bereich von 10⁰ bis 10² Ω⁻¹ cm⁻¹, gemessen nach der Zweipunkt- oder Vierpunkt-Methode. Auch im übrigen besitzen die nach dem erfindungsgemäßen kontinuierlichen Verfahren hergestellten filmförmigen Polymeren der Pyrrole die gleichen Eigenschaften wie die nach den bekannten elektrochemischen Verfahren hergestellten Pro-

dukte. Sie finden - wie diese - Anwendung bei der Herstellung von Elektroden, Katalysatoren, elektrischen Speichersystemen, Batterien, Schaltern, Halbleiter-Bauteilen, Abschirmmaterialien, Solarzellen und anderem sowie zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen.

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, sofern nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

Beispiel 1

Es wurde in einer Elektrolyse-Apparatur gearbeitet, wie sie in Figur 1 schematisch dargestellt ist. Das Elektrolyse-Gefäß (1) bestand aus Glas und enthielt eine Elektrolyt-Lösung (2) von 3200 ml Acetonitril, 15 g Pyrrol und 25 g des Tri-n-butylammonium-salzes der Benzolsulfonsäure. Als Kathode diente ein 15 cm x 10 cm großes Gitter aus Edelstahl. Die rotierende Zylinder-Walze (4) hatte einen Durchmesser von ca. 20 cm und eine anodenaktive Oberfläche (5) aus poliertem Nickel von 420 cm². Kathode und Anode waren so angeordnet, daß die Zylinder-Walze (4) etwa zur Hälfte in die Elektrolyt-Lösung (2) eintauchte und ihr geringster Abstand zur Kathode (3) 35 mm betrug. Die Elektrolyse wurde mit einer Stromdichte von 5 mA/cm² betrieben. Die Zylinder-Walze drehte sich dabei mit einer Geschwindigkeit von 2 U/h. Während der Elektrolyse wurde die Elektrolyt-Lösung (2) mit einem Magnet-Rührer gerührt. Dabei schied sich auf der anodenaktiven Oberfläche (5) der Zylinder-Walze (4) ein Polypyrrol-Film in einer Stärke von 65 µm ab, der sich außerhalb der Elektrolyt-Lösung (2) problemlos von der Zylinder-Walze (4) abziehen ließ und auf einer Rolle synchron aufgewickelt wurde. Die Elektrolyse wurde über einen Zeitraum von 24 Stunden ununter-

brochen betrieben. Der erhaltene Polypyrrol-Film hatte nach Spülen mit Acetonitril und Trocknen bei 60°C eine elektrische Leitfähigkeit $50 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

5 Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, jedoch die Umdrehungsgeschwindigkeit der rotierenden Zylinderwalze auf 4 U/h erhöht. Es wurde ein Polypyrrol-Film von 10 25 µm Dicke bei gleicher elektrischer Leitfähigkeit erhalten.

Beispiel 3

15 Es wurde wie in Beispiel 2 gearbeitet mit dem Unterschied, daß diesmal mit einer Stromdichte von 20 mA/cm^2 elektrolysiert wurde. Der erhaltene Polypyrrol-Film hatte eine Schichtstärke von ca. 40 µm und eine elektrische Leitfähigkeit von $50 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

20

Beispiel 4

Es wurde wie in Beispiel 1 beschrieben gearbeitet, als Monomeren diesmal jedoch eine Mischung aus 7,5 g Pyrrol und 7,5 g Furan eingesetzt. Der erhaltene elektrisch hoch- 25 leitfähige Polymerfilm einer Stärke von 55 µm zeichnete sich durch einen hohen Oberflächenglanz und eine Reißfestigkeit von 55 N/cm^2 aus.

30

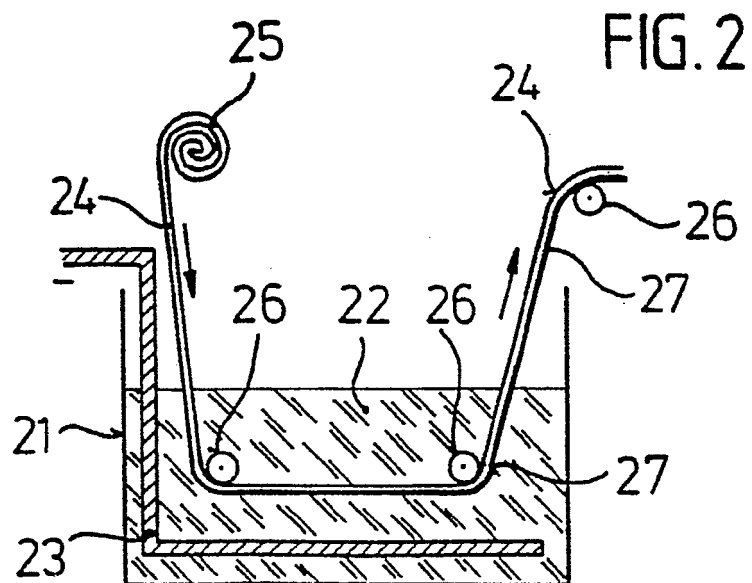
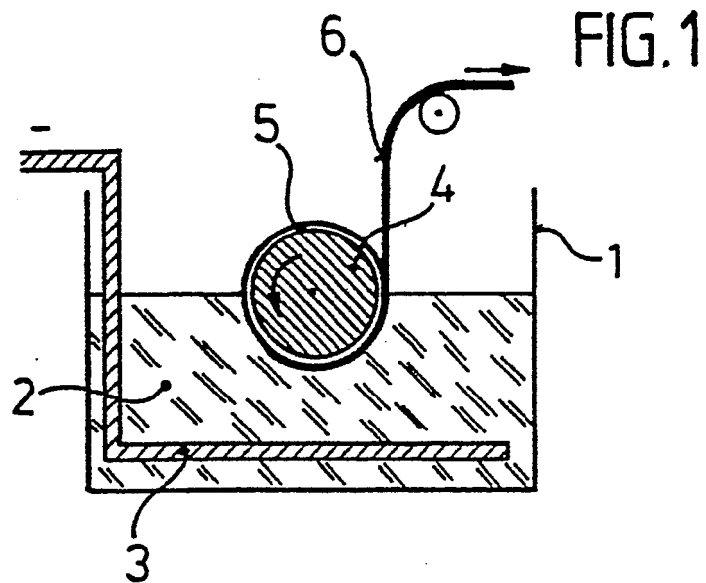
35

Patentansprüche

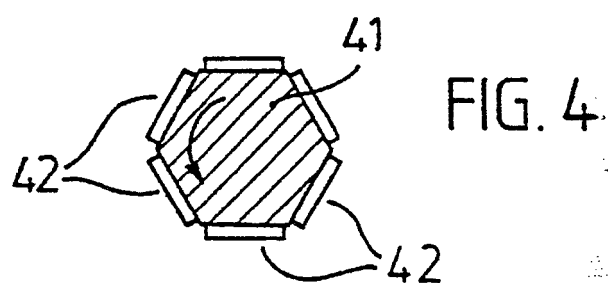
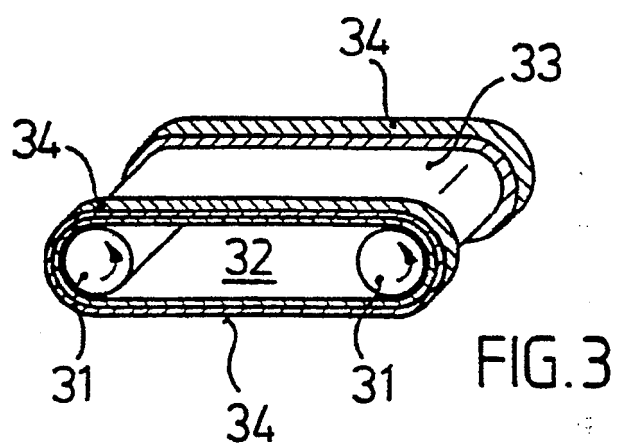
1. Verfahren zur Herstellung von filmförmigen Polymeren von Pyrrolen durch elektrochemische Polymerisation von Pyrrolen oder Mischungen von Pyrrolen mit Comonomeren in einem Elektrolyt-Lösungsmittel in Gegenwart von Leitsalzen unter Abscheiden des filmförmigen Polymeren auf der Oberfläche der Anode, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse kontinuierlich betrieben wird, indem man fortlaufend durch die Elektrolyt-Lösung flächenförmig ausgebildetes anodenaktives Material zur Abscheidung des filmförmigen Polymeren hierauf durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das anodenaktive Material bandförmig zusammenhängend ausgebildet ist.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das anodenaktive Material fortlaufend in die Elektrolyt-Lösung eingezogen, durch diese unter Abscheidung des filmförmigen Polymeren hierauf transportiert und anschließend wieder aus der Lösung ausgetragen wird.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als anodenaktives Material die Oberfläche eines endlosen Bandes oder eines rotierenden Zylinders oder Zylindermantels dient, von der das gebildete filmförmige Polymere kontinuierlich abgezogen wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das bandförmige anodenaktive Material von einem Wickel abgezogen, durch die Elektrolyt-Lösung transportiert und aus dieser Lösung wieder ausgetragen wird, wobei

das gebildete filmförmige Polymere auf dem anodenaktiven Material belassen oder nach dessen Austrag aus der Elektrolyt-Lösung von diesem abgezogen wird.

- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das anodenaktive Material an den längsseitigen Rändern oberflächlich mit einem elektrisch nicht leitenden Material beschichtet ist.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine gitter- oder netzförmige Kathode eingesetzt wird.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrochemische Polymerisation mit einer Spannung von 1 bis 50 Volt und einer Stromdichte von 0,5 bis 100 mA/cm² betrieben wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß Pyrrole zusammen mit anderen 5- und/oder 6-gliedrigen Heteroaromaten copolymerisiert werden.
- 25 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Leitsalz eine ionische oder ionisierbare Verbindung mit einem Anion aus der Gruppe BF_4^- , AsF_4^- , AsF_6^- , SbF_6^- , SbCl_6^- , PF_6^- , ClO_4^- , HSO_4^- und SO_4^{2-} eingesetzt wird.
- 30 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Leitsalze Salze von Aromaten mit sauren Gruppen, insbesondere von gegebenenfalls substituierten Benzolsulfonsäuren, eingesetzt werden.



2/2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0099055

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 83106585.9
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D,A	<u>US - A - 3 574 072</u> (J.J. LOUVAR) * Ansprüche; Beispiel II; Spalte 3, Zeilen 20-34 * --	1,8,9, 11	C 25 D 13/08 C 08 J 5/18 C 08 G 73/06
A	<u>DE - A - 2 262 468</u> (THE KENDALL CO.) * Ansprüche: Fig. 1-4; Seite 10, letzte Zeile - Seite 11, Zeile 5 * --	1-5	
A	<u>US - A - 1 548 689</u> (PAUL KLEIN) * Ansprüche; Fig. 3,4; Seite 3, Zeile 88 - Seite 4, Zeile 6 * -----	1-5	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 25 D C 08 J C 08 G 73/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
WIEN		19-10-1983	PAMMINGER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			